

纖維素グリコール酸ソーダ皮膜の延伸に関する研究

隅 田 隆 太 郎*

Takataro SUDA : Studies on the Stretching of Carboxymethyl Cellulose Film
(1953年9月15日受理)

緒 言

高分子化合物の優秀な性質とその分子構造との関係を理解する事は、高分子科学の基礎的に重要な事柄の一つである。此の場合個々の高分子の化学構造、大きさ、形

状等が性質に及ぼす影響と、高分子の集合状態如何がその性質に及ぼす影響との二方面から考えねばならないが、Table 1⁽¹⁾に之等の要素と種々の性質との関係を概略的に示す。

Table 1. Connection between Properties and Structural Characteristics of High Polymers

Property	Average Polymerization Degree	Branching	Cross Linking	Homo-polar Nature	Hetero-polar Groups	Flexibility of chains	Readiness of chains to Crystallize	Orientation of Crystallites
Modulus of elasticity	+	?	+	?	?	-	+	+
Ultimate tensile strength	+	?	?	-	+	?	+	+
Ultimate impact strength	+	?	-	+	?	+	-	-
Elongation to break	+	?	-	+	?	+	-	-
Range of elastic extensibility	+	-	-	+	?	+	?	?
Tendency to contract	+	?	-	+	-	+	-	?
Surface hardness	+	?	+	-	+	-	+	+
Resistance to temperature	+	?	+	-	+	-	+	?
Electric resistance	?	?	+	+	-	?	?	?
Dielectric constant	?	?	?	-	+	?	?	?
Resistance to swelling	+	+	+	?	?	-	+	+
Resistance to moisture	+	+	+	?	?	-	+	+
Resistance to acids and alkalis	?	?	+	+	?	?	+	?
Adhesive power	?	+	-	?	+	+	-	-

A plus sign means that the structural feature increases the property under consideration; a minus sign means that it decreases it.

著者は繊維の機械的性質と其の上記二方面よりの構造との関係を明かにする目的で、更には実用的な見地から、種々の繊維素誘導体皮膜の延伸に就いて組織的な研究⁽²⁾を行つて来た。分子を適当な方向に排列せしめる手段としては種々考えられるが、軟化状態に於ける延伸は最も実験結果の解析が行い易く、且工業的にはナイロンの低温延伸を始めとして総ての紡糸過程に於て強度増進法として極めて大きな役割を演じている手段であるので、延伸なる操作を採用したわけである。

本報では繊維素グリコール酸ソーダ皮膜の延伸がその

延伸方向の切断強度、ヤング率に及ぼす影響に就いて報告する。繊維素グリコール酸ソーダは所謂高分子電解質であり、其の組成性質がビスコースに類似している事、エーテル酸である故に比較的安定である事、アルコール等有機溶剤には不溶であるが水には容易に溶解し清澄な溶液となり、それより透明強靱な皮膜を造り得る事、更に現在迄取扱つて来た醋酸纖維素其他の纖維素誘導体分子等に較べて、其分子は比較的伸長した状態で溶液中及び皮膜中で存在するであろうし、イオンの相互作用が延伸に於ても異つた効果を表すであろう事等に期待し著目して本実験を行つた。

* 信州大学繊維学部人造繊維学研究室

試料及び実験方法

試料の繊維素グリコール酸ソーダは第一工業製業製品で細野氏の厚意により入手したもので、その分析結果は Table 2 の如くである。

Table 2. Properties of C. M. C.

Viscosity	39 C. P. (2% solution)
Degree of substitution	0.458 mol/Glucose unit
NaCl	5.1%
pH	7.2

此の繊維素グリコール酸ソーダの1乃至2.5%水溶液を濾過して浮游物を除去し、5乃至7日間透析を行つて不純物として含有する塩類を除去した。かくすれば硝酸銀によつて沈澱が生じなくなり、粘度は62C. P. (2%水溶液)に上昇する。此の精製繊維素グリコール酸ソーダ水溶液を水銀面上に浮べたガラス板上に流してデシケーター中で蒸発し、後之を50°C前後の温度で10~15mm Hgの減圧下で6時間真空乾燥を行い皮膜を作成した。試片の大きさは幅1mm、長さ10mmを標準とし、厚さは大体20/1000乃至40/1000mmであつた。

延伸は前報⁽¹⁾同様簡単な手廻の延伸器を用いて行つた。乾熱延伸は二重管の外管に流動パラフィンを入れスライダックで電流を加減して温度調節を可能ならしめた電熱器加熱空気浴中で行つた。膨潤延伸は夫々の組成の膨潤浴を太い硝子管に入れ、之を恒温槽中に沈め膨潤浴の温度を一定にし、此の浴中に延伸器を挿入し一定時間放置後延伸を行う。尙新しい延伸方法として水蒸気中延伸を案出した。即ち太い硝子管の底部に水を入れたものを夫々の温度の恒温槽中に入れ、上部に蓋をすればその温度の飽和水蒸気相が得られる。此の飽和水蒸気相中に試片を取付けた延伸器を挿入し一定時間放置後延伸を行つた。

延伸後は注意して乾燥し空気中に放置した後測定に供した。測定にはKS式セニメーターを用い、試片の断面積は延伸が一樣に行われたものとし、且延伸により比重の変化がないものと考えて算出した。尙切斷時の強度及びヤング率は断面収縮による補正を行わない値である。

実験結果及び考察

(1) 乾熱延伸

予備実験として試片の下端に荷重を吊して温度を上昇

し、その降伏点を知らうと試みたが、250°Cで黒変する迄全然伸長は起らなかった。即ち繊維素グリコール酸ソーダは熱可塑性を有せず乾熱延伸は不可能である。

(2) 膨潤延伸

膨潤剤としては、溶剤と非溶剤の組合せによる二成分系を考え、溶剤として水、及び非溶剤として夫々アセトン、エチルアルコールを用いた。先ず予備実験として溶剤及び非溶剤の混合割合を変えて行つた場合、どの程度に延伸可能であるかを調べた。その結果を Table 3 に示す。

Table 3. The Variation of the Highest Degree of Stretching by the Composition Change of Swelling Agents

Composition of Swelling Agents		Highest Degree of stretching (times)
Acetone (cc)	Water (cc)	
60	0	1.15
60	10	2.1
60	20	2.4
60	30	2.3
60	40	2.2
0	60	1.7
Ethyl alcohol (cc)	Water (cc)	
50	0	1.19
50	10	1.5
50	20	2.1
50	30	2.0
50	40	1.8
0	50	1.7

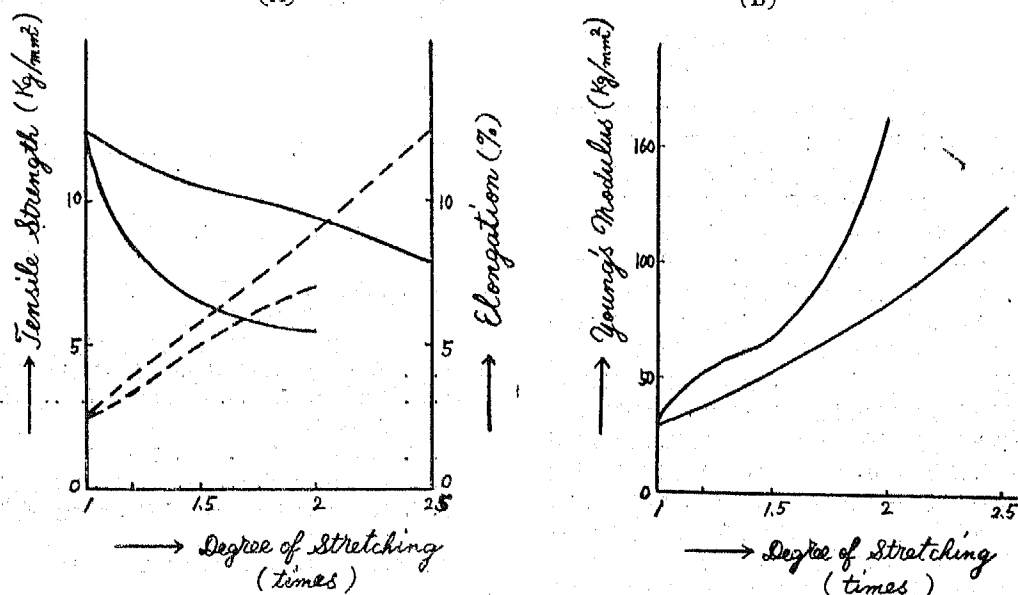
何れの場合にも適当な混合割合の所で可能延伸倍率は極大を示す。然し此の膨潤延伸の場合には、延伸された皮膜が好溶剤である水の為に余程早く操作しても半ば溶解された状態で切斷して延伸皮膜を得る事は非常に困難である。

(3) 飽和水蒸気中延伸

そこで第3の延伸方法として飽和水蒸気中の延伸法を考案採用した。上記の方法で試片を取付けた延伸器を飽和水蒸気中に挿入し30分乃至1時間放置後延伸を行えば容易に延伸皮膜が得られる。30°C及び45°Cの飽和水蒸気中で延伸した皮膜に就いて切斷強度及びヤング率を測定した結果は Table 4 及び Fig.1 に示す如くである。

Table 4. The Changes of the Mechanical Properties of C. M. C Films by Stretching in Saturated Steam at Various Temperatures

30°C	Degree of Stretching (times)	1	1.2	1.5	2	
	Tensile Strength (kg/mm ²)	3.5	4.2	5.0	7.0	
	Elongation (%)	12.3	8.1	6.3	5.5	
	Young's Modulus (kg/mm ²)	29	58	63	160	
45°C	Degree of stretchig (times)	1	1.2	1.5	2	2.5
	Tensile strength (kg/mm ²)	3.5	4.9	5.7	9.0	12.4
	Elongation (%)	12.3	11.2	11.2	9.3	7.9
	Young's Modulus (kg/mm ²)	29	34	54	79	123

Fig. 1 The changes of the Mechanical Properties of C. M. C Films by Stretching
(A) (B)


纖維素グリコール酸ソーダ皮膜は測定の際空気中の水分によりその切斷強伸度に非常な影響を受ける事が想像せられるので原試料皮膜に就いて温度、關係湿度を変えて測定したが Table 5 の様な結果が得られた。

Table. 5 The Changes of the Mechanical Properties of C. M. C Films under Various Conditions of Measurement

Condition of Measurement	Temperature (°C)	Relative Humidity (%)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Young's Modulus (kg/mm ²)
	20	60	3.5	12.3	29
	26	73	3.2	34.5	30

そこで Table 4 の測定には可及的厳密に温度20°C關係湿度60%の条件下で測定を行つた。

Table 4 及び Fig. 1 より切斷強度は延伸倍率の増大と共に増加している。伸度に着いては 30°C では延伸倍率の増加と共に急激に低下し、45°C では徐々に低下する。種々の合成高分子物皮膜⁽³⁾及び今迄取扱つて来た纖維素誘導体皮膜の延伸では、伸度は始め延伸倍率の増加と共に急激に増大し、ある延伸倍率の所で極大となり後延伸倍率の増加と共に漸減の傾向を示した。今その様子を 2, 3 の纖維素誘導体に就いて示すと Fig. 2 の如くであり、此の延伸によつて伸度に極大の生ずる事は延伸に特徴的な現象であつた。所が纖維素グリコール酸ソーダ皮膜の場合此の伸度の極大が認められない。之は纖維素グリコール酸ソーダ分子が水溶液中に於て多価イオン相互の反撥により相当伸びた状態で存在し、更にそれから乾燥して作つた皮膜中に於てもかなり伸びた状態で存在するであろう事もその一因と思われる。更に延伸する

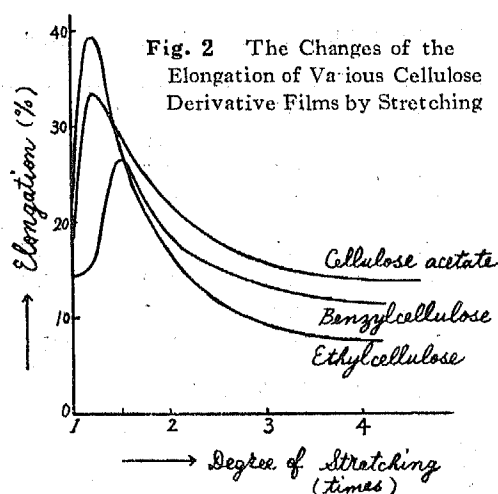


Fig. 2 The Changes of the Elongation of Various Cellulose Derivative Films by Stretching

時の感じから言つても 30°C の時の延伸は弾性体を引伸ばす感じであり、45°C の時は可塑性と弾性をあわせ持った物を引伸ばす感じであつたが、他の繊維素誘導体皮膜の延伸の場合に較べて 45°C の時でもひどく弾性的であつた。繊維素グリコール酸ソーダ同様高分子電解質であるビスコースに就いて、HERMANS 氏等⁽⁴⁾ はビスコースの自然流下により作つた等方性強膨潤ゼンテート糸の偏形機構を、3 次元的な網状構造を考へて説明している。更に第 2 の模型として KRATKY 氏⁽⁵⁾ の所謂「小地域に於ける整列」の考へをとり、各ミセルは分子状に拡がった線状部分の副原子価結合によつて縦及び横に結合してゐるとなした。HERMANS 氏の第 1 模型では最大延伸倍率は 1.73 倍であり、第 2 模型では 2 倍である。繊維素グリコール酸ソーダの場合 30°C で 2 倍、45°C で 2.5 倍が最大延伸倍率であつた。又著者等⁽⁶⁾ の等方性ゼンテート糸の延伸に於ても 2 倍以上の延伸は不可能であつた。此の様に繊維素系高分子電解質皮膜の延伸に於て、可能延伸倍率が非常に小さく 2 ~ 2.5 倍であり、又延伸に特徴的な伸度の極大が認められない事は、HERMANS 氏の云う様な網状構造は厳密には出来ていないとしても、例えば高分子同志がそのイオンとイオンの間に Na イオンを共有して水素結合類似の結合が行われ、それが結び目となる様な網状構造を考えれば定性的に説明可能である。勿論その結び目はそう強固であるとも考えられないから理論より少し大きい延伸倍率も可能であつてよいし、更にはその結び目を切断する様な膨潤剤が発見されれば他の繊維素誘導体と同様の結果を表わしてよいわけである。とにかく上記 30°C の延伸は弾性体の延伸として、もう一つの極端な場合である全然可塑性体を延伸する場合と共に両極端と考える事が出来延伸機構解明の一助たり得るものと思われる。

ヤング率に就いては切斷強度同様延伸倍率の増加と共に増大する。同一延伸倍率では 45°C の方がヤング率は

低い値を示す。之は上記の様に 45°C の方が可塑性物を引伸ばす感じであつた事と対応している。延伸の容易さは勿論 45°C の方が容易であり延伸倍率も高いものが得られ延伸皮膜も優秀である。45°C より更に高温度での飽和水蒸気中延伸は皮膜への不均一な水分の凝集の為非常に困難であつた。

総 括

繊維素グリコール酸ソーダ皮膜の延伸に付き延伸が其切斷強度及びヤング率に及ぼす影響を調べた結果、延伸方向に於ける切斷強度及びヤング率は一般に延伸倍率の増加と共に増大するが、伸度は延伸倍率の増大と共に減少し、他の繊維素誘導体皮膜の延伸の際認められた延伸による伸度の極大点は認められなかつた。その原因に就いて考察を加えた。尚溶剤気相中延伸と云う新しい延伸方法を考案し、之が有用である事を明にした。

本研究に種々御指導賜つた桜田教授に厚く感謝の意を表する。

文 献

- (1) H. MARK; Ind. Eng. Chem., **34**, 1343 (1942)
- (2) 隅田; 繊維学会誌, **6**, 253 (昭25)
隅田; 同上 **7**, 549 (昭26)
隅田; 同上 **8**, 143, 146, 172, 175, 272, (昭27)
隅田, 池田; 同上 **8**, 529 (昭27)
- (3) 舟橋; 工化; **47**, 800 (昭19)
桜田; 化繊講演集 第7輯 127 (昭17)
- (4) P. H. HERMANS; Kolloid z., **81**, 143, 300 (1937)
P. H. HERMANS & A. J. DE LEEUW; K. Z., **82**, 58 (1937)
P. H. HERMANS; K. Z., **83**, 71 (1938)
P. H. HERMANS; K. Z., **88**, 68, 73, 172 (1939)
P. H. HERMANS; Physics and Chemistry of Cellulose Fibers (1949)
- (5) O. KRATKY; K. Z., **68**, 347, (1934)
- (6) 隅田; 未発表

Summary

The changes of the mechanical properties of CMC films by stretching under various conditions were examined. It was observed that their tensile strength and Young's modulus increased, and their elongation decreased, with the degree of stretching. In the elongation and degree-of-stretching curve the writer could not recognize the maximum point which was the characteristic point in the case of stretching of high molecular compound films. The writer developed the stretching in the vapour phase of solvent and realized that this was a new useful method.

(Laboratory of Synthetic Textile Chemistry, Faculty of Textile and Sericulture, Shinshu University)